

REMOÇÃO DE FÓSFORO EM MEIO AQUOSO POR BIOCARVÃO PRODUZIDO A PARTIR DA COPIRÓLISE DE LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA (ETA) E MICROPLÁSTICO DE POLIETILENO

DOI: <http://dx.doi.org/10.55449/congea.15.24.IX-005>

Emilly Juvêncio da Silva Dias (*), Renata Medici Frayane Cuba, Francisco Javier Cuba Teran

*Universidade Federal do Goiás, ejuvencio08@gmail.com

RESUMO

Este estudo investigou a eficiência do biocarvão produzido a partir da copirólise de lodo de estação de tratamento de água e microplástico de polietileno (MPPE) na remoção de fósforo de soluções aquosas. Os ensaios demonstraram que o pH do meio influencia diretamente na adsorção, com melhor desempenho em condições ácidas (pH entre 3 e 6). Para fins de comparação foi produzido um biocarvão sem microplástico. O modelo de Freundlich foi o mais adequado para descrever o processo de adsorção, indicando adsorção multicamada. A cinética de adsorção se ajustou tanto ao modelo de pseudoprimeira quanto ao de pseudo-segunda ordem, sugerindo que interações físicas e químicas ocorreram simultaneamente. Os resultados indicam que o biocarvão pode ser uma alternativa sustentável para a remoção de fósforo e assim, contribuir para a mitigação da eutrofização em ambientes aquáticos.

PALAVRAS-CHAVE: Copirólise, Biocarvão, Adsorção, Microplásticos, Fósforo.

INTRODUÇÃO

Embora o fósforo seja um componente muito importante dentro dos processos biológicos, sua presença no ambiente aquático acima dos limites recomendáveis pela legislação pode ocasionar diferentes prejuízos aos ecossistemas, tendo como principal, a eutrofização dos corpos d'água.

Como consequência da eutrofização tem-se o crescimento excessivo de algas e outros microrganismos, que por sua vez, resulta no consumo excessivo de oxigênio, alteram a cor, o odor e o gosto, provocando morte da biodiversidade e afetando a qualidade da água e consequentemente, restringindo seu uso (Azam *et al.*, 2019).

Uma das principais fontes de fósforo nos recursos hídricos são as águas residuárias sem tratamento ou com tratamento inadequado, que se tornam agravantes por não ter contemplados na legislação valores máximos de emissão deste composto. Assim, como parâmetro classificatório dos corpos d'água, é usada a Resolução n° 357 de 2005, onde define que a máxima concentração de fósforo total em águas doces seja $0,020\text{mgL}^{-1}$ P, $0,025\text{mg L}^{-1}$ P e $0,1\text{ mg L}^{-1}$ P para corpos lênticos, intermediários e lóticos, respectivamente (CONAMA, 2005).

Desta forma, para se alcançar os valores exigidos, a comunidade científica passa a estudar cada vez mais métodos de remoção de fósforo. Dentre eles podemos citar a precipitação, a coagulação e floculação, a remoção biológica aprimorada de fosfato (EBPR), a aeração e a adsorção, como aqueles vistos com mais frequência nas publicações.

A adsorção é um método que tem se mostrado eficiente (Tian *et al.*, 2024), econômico e sustentavelmente ambiental (Li *et al.*, 2023), isso devido às pesquisas realizadas na substituição do adsorvente comumente utilizado, o carvão ativado pulverizado, por biocarvão.

O biocarvão é um composto carbonáceo produzido por meio da pirólise de matéria orgânica, que possui como características desejáveis para um bom adsorvente: superfície porosa, elevada área superficial com grupos funcionais ativos e alta capacidade de troca catiônica tornando-se um promissor como adsorvente de fósforo (Qiu *et al.*, 2022; Tian *et al.*, 2024).

No entanto, estas características são alcançadas, na maioria das vezes através da escolha adequada do material precursor e o método de produção. A literatura também apresenta alguns resultados de modificações por meio de agentes químicos ou físicos (Qiu *et al.*, 2022) e técnicas, como a copirólise, a queima conjunta de resíduos, que possibilitam a redução da energia de ativação e aceleração das reações (Li *et al.*, 2022).

Com isso, diversas opções de copirólise vem sendo investigadas e inclusive, Shen *et al.* (2023) concluiu que a combinação de biomassa com resíduos de plásticos, podem mitigar as limitações da pirólise única devido ao seu alto valor calorífico, assim, resultam em produtos com características aprimoradas.

OBJETIVOS

O objetivo deste estudo foi verificar a capacidade do biocarvão produzido a partir de lodo de ETA e microplástico de polietileno (MPPE) na remoção de fósforo em meio aquoso.

METODOLOGIA

Análises Físico-químicas e Reagentes

Nos experimentos foi utilizada água destilada e reagentes de grau analítico. Nos ensaios de adsorção foram utilizadas soluções preparadas a partir do reagente fosfato monossódico (NaH_2PO_4) PA. A análise de fósforo (P-PO_4^{3-}) foi realizada pelo método da redução com ácido ascórbico (4500-P) apresentado no Standard Methods (APHA, 2012) com as amostras previamente filtradas em papel filtro quantitativo.

Aquisição do Material Precursor e Produção do Biocarvão

O lodo foi obtido em uma estação de tratamento de água em Goiânia, que usa de policloreto de alumínio como coagulante. Já as microesferas de polietileno (MPE) foram obtidas no comércio na forma de esferas no tamanho de 5mm.

O biocarvão foi produzido por meio da pirólise do lodo de ETA juntamente com as microesferas de polietileno (BCMP) em forno mufla aquecido à temperatura de 500°C (taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$), com tempo de carbonização de 2 horas e atmosfera pobre em oxigênio. A proporção lodo de ETA e MPE foi de 1:1 (m/m). Para verificar a influência do polietileno nas propriedades adsorptivas do BCMP também foi produzido biocarvão somente com lodo da ETA (BCL) nas mesmas condições de pirólise do BCMP.

Carga superficial dos Adsorventes

A carga superficial dos adsorventes em função do pH do meio foi avaliada por meio do ensaio de pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Os ensaios foram realizados adicionando 0,1 g de cada biocarvão em 50mL de solução de KCl (1 M) com valores de pH variando, unitariamente, entre de 2 e 11. O ajuste do pH foi realizado utilizando soluções de ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH), ambas com concentração de 0,1 M. As suspensões foram mantidas sob agitação constante em mesa agitadora orbital e temperatura de $22^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$, por 24 horas. Após o período de agitação as amostras foram filtradas e feita a leitura do pH final (pH_{final}). O pH_{PCZ} foi obtido plotando $\text{pH}_{\text{final}} \times \text{pH}_{\text{inicial}}$ e o pH_{PCZ} é o pH no qual se verifica efeito tampão.

Remoção de fósforo do meio aquoso por adsorção

Para avaliar o potencial de remoção de fósforo (P-PO_4^{3-}) pelos biocarvões produzidos, foram realizados ensaios para determinar a influência do pH do meio na adsorção, capacidade e a velocidade de adsorção P-PO_4^{3-} . Todos os ensaios foram realizados em batelada, utilizando incubadora shaker refrigerada (SoLab-223) mantida à velocidade constante de 100 rpm e temperatura de $22^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$.

Como controle da influência do MPE no preparo do biocarvão também foram realizados ensaios com o BCL.

Influência do pH do meio na adsorção de P-PO_4^{3-}

Para avaliar o efeito do pH na adsorção foi adicionado 0,1g de biocarvão em 50mL de solução de fosfato monossódico com concentração de 10mg/L (P-PO_4^{3-}) com pHs ajustados entre 2 e 11, unitariamente (Herath, 2016). Em seguida, as suspensões foram mantidas sob agitação constante (100rpm) por período de 24 horas e os resultados expressos como remoção de P-PO_4^{3-} (R_p) (eq.1) e capacidade de adsorção (q_e) (eq.2).

$$R_p = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (2)$$

Sendo R_p a remoção de P-PO_4^{3-} (%), C_0 a concentração inicial de P-PO_4^{3-} (mg L^{-1}), C_e a concentração de P-PO_4^{3-} no equilíbrio (mg L^{-1}), V o volume da solução (L) e m a massa de adsorvente (g).

Capacidade de adsorção de P-PO_4^{3-}

Para avaliar a capacidade de adsorção do P-PO_4^{3-} nos biocarvões foram realizados ensaios de isotermas de adsorção. Para realização dos ensaios 0,1g de biocarvão foi mantida em agitação constante, por 24 horas, em 50mL de solução de NaH_2PO nas seguintes concentrações de P-PO_4^{3-} : $1,0\text{mg L}^{-1}$, $2,5\text{mg L}^{-1}$, $5,0\text{mg L}^{-1}$, $7,0\text{mg L}^{-1}$, 10mg L^{-1} e 15mg L^{-1} . Após o ensaio foi determinada a concentração remanescente de P-PO_4^{3-} no equilíbrio (C_e) e calculada a capacidade de adsorção no equilíbrio (eq. 2).

Os dados de C_e e q_e foram ajustados aos modelos de Langmuir (eq.3) e Freundlich (eq. 4) para obter os parâmetros de capacidade de adsorção.

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + (K_L \cdot C_e)} \quad (3)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Onde: q_e - quantidade de P-PO_4^{3-} em equilíbrio adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}); q_m - quantidade máxima de P-PO_4^{3-} adsorvida (mg g^{-1}); K_L - constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L g^{-1}); C_e - concentração de equilíbrio de P-PO_4^{3-} na fase líquida (mg L^{-1}); n - constante ligada à intensidade de adsorção (adimensional), e K_F - constante ligada à capacidade de adsorção (mg g^{-1}).

Cinética de adsorção

Já a cinética de adsorção foi realizada adicionando 0,1g de biocarvão em 50mL de solução de P-PO₄³⁻ com concentração de 15mg/L. Em intervalos de tempo pré-determinados, foram coletadas alíquotas desta suspensão para determinação da quantidade de P-PO₄³⁻ remanescente. O ensaio foi finalizado quando a concentração de P-PO₄³⁻ na solução se apresentou constante. Os parâmetros cinéticos serão calculados por meio do ajuste dos dados experimentais aos modelos de pseudoprimeira (eq.5), pseudo-segunda (eq.6) ordem e difusão intrapartícula (eq.7).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (6)$$

$$q_t = k_d t^{0.5} + C \quad (7)$$

Onde k_1 - constante de velocidade de pseudoprimeira ordem (min^{-1}), k_2 - constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_e - quantidade de P-PO₄³⁻ adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), q_t - quantidade de P-PO₄³⁻ adsorvida em um determinado tempo (mg g^{-1}), t é o tempo (min), k_d é o coeficiente de difusão no sólido ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$), C é uma constante relacionada a espessura da camada limite.

RESULTADOS

Caracterização da Carga Superficial dos Biocarvões

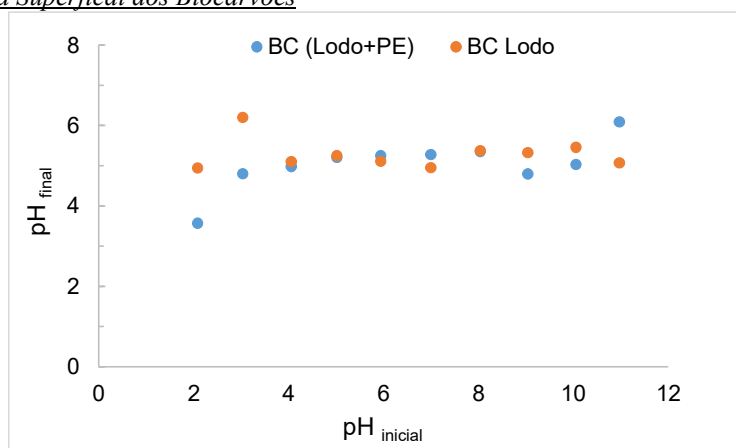


Figura 1 - Resultados dos ensaios de pH_{PCZ} para o biocarvão produzido com lodo de ETA e biocarvão produzido com lodo de ETA + PE.

Na Figura 1 são apresentados os resultados dos ensaios de pH_{PCZ} para ambos os biocarvões produzidos. Nela pode ser observado que a adição de PE ao lodo de ETA na produção de biocarvão não afetou significativamente o pH_{PCZ} do adsorvente. Os valores obtidos foram 5,31 e 5,27 para o BCL e BCMP, respectivamente. Esses valores indicam que nas condições do meio onde o pH for menor que 5,3 a carga superficial de ambos os biocarvões será, predominantemente, positiva. Enquanto em pHs maiores do que 5,3, ela será negativa.

Influência do pH do meio na adsorção de P-PO₄³⁻

Na Figura 2 são apresentados os resultados comparativos de capacidade de adsorção (mg/g) (A) e remoção de P-PO₄³⁻ (B) para ambos os biocarvões em função do pH do meio.

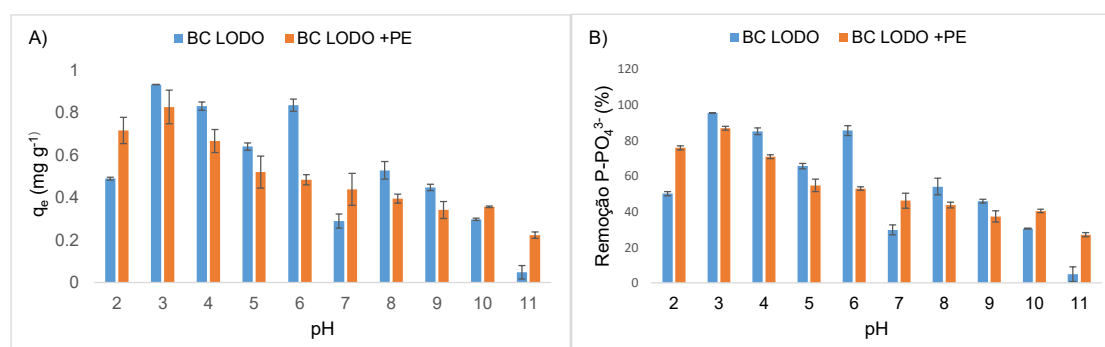


Figura 2: Resultados comparativos de capacidade de adsorção (mg/g) (A) e remoção (B) de P-PO₄³⁻ em função do pH do meio.

Com relação a capacidade de adsorção (Fig. 2A) observa-se que tanto o BCL quanto o BCMP, apresentaram as maiores capacidades na faixa de pH entre 3 e 6, sendo o pH 3,0 o que obteve melhor resultado, sendo 0,93 mg/g para o BCL e 0,83 mg/g para o BCMP. Embora em pH= 3,0 a superfície dos biocarvões apresente carga predominantemente positiva, sabe-se que, dependendo do pH, íons fosfatos existem como H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} ou PO_4^{3-} .

Em $pH \leq 2,0$, a espécie dominante é o H_3PO_4 , que não está fortemente envolvido tanto nas interações eletrostáticas quanto na troca iônica. Já, em $2,0 \leq pH \leq 6,0$, a espécie dominante é $H_2PO_4^-$ que pode interagir de forma eletrostáticas com a superfície. Por outro lado, em $pH \geq 5,3$ a superfície dos biocarvões começam a ficar carregadas negativamente (devido à desprotonação), e a presença de mais grupos hidróxido leva à diminuição das interações eletrostáticas (Zhang *et al.*, 2016)

No entanto, nota-se que biocarvão preparado sem a adição do microplástico de PE apresentou q_e e % remoção maior.

Capacidade de adsorção de $P-PO_4^{3-}$

Na Figura 3 são apresentados a isoterma de adsorção e o ajuste dos dados ao modelo de Freundlich e Langmuir.

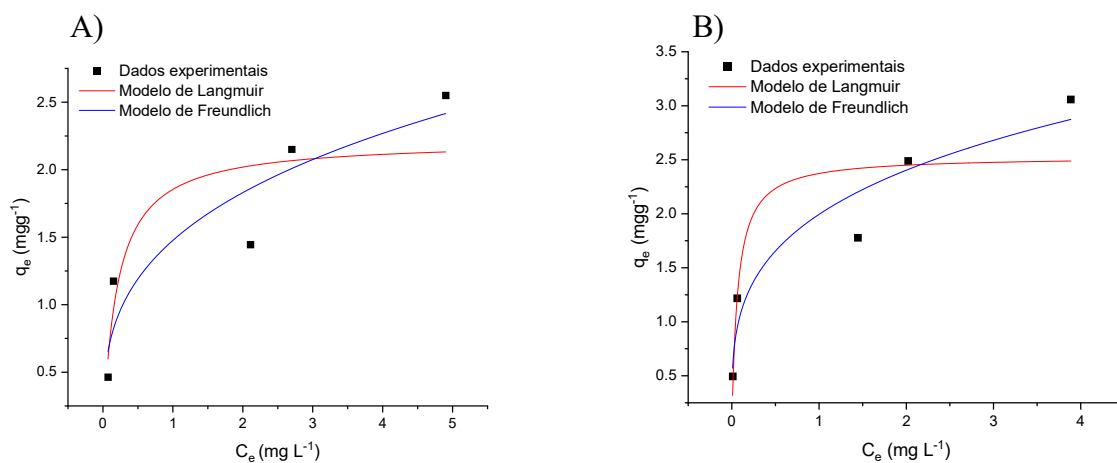


Figura 3: Parâmetros da capacidade de adsorção do BCMP (A) e BCL (B) de $P-PO_4^{3-}$ em função da concentração da solução.

Observa-se que em ambos os gráficos, a curva de Langmuir não se ajustou adequadamente às concentrações mais altas de $P-PO_4^{3-}$, situação que não ocorreu com o modelo de Freundlich. Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros de capacidade de adsorção obtidos.

Tabela 1 – Parâmetros de capacidade de adsorção obtidos para os adsorventes BCMP e BCL

Modelo Isotérmico	Parâmetro	BCL	BCMP
Freundlich	KF ($mg\ g^{-1}$)	1,994	1,476
	n	0,26908	0,310
	R^2	0,90282	0,81595
Langmuir	$q_{m\acute{a}x}$ ($mg\ g^{-1}$)	2,531	2,216
	K_L	15,043	5,106
	R^2	0,7500	0,71066

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que o modelo Freundlich foi o que obteve melhor ajuste, com valores de R^2 de 0,90282 e 0,81595 para o BCL e BCMP, respectivamente. Neste caso, tem-se que a adsorção do $P-PO_4^{3-}$, em ambos os adsorventes e nas condições de ensaio, ocorreu em multicamadas sobre uma superfície energeticamente heterogênea indicando que o fenômeno de adsorção física foi predominante (Lan *et al.*, 2021).

A afinidade entre os adsorventes e íons $P-PO_4^{3-}$ foi confirmada pelos valores da constante de Freundlich (n) que se apresentaram menores que 1. (Wang *et al.*, 2018). Wang *et al.* (2022) utilizaram o valor de $1/n$ para avaliar o tipo de processo de adsorção, sendo adsorção química quando $1/n$ é > 1 , e física quando $1/n$ é < 1 . No estudo em questão o

valor de $1/n$ para ambos os adsorventes foi > 1 , sendo 3,7 para o BCL e 3,2 para o BCMP, indicando a adsorção química.

Os valores de K_F representam a afinidade dos íons $P-PO_4^{3-}$ pelos adsorventes. Sendo que quanto maior o valor de K_F , maior a afinidade entre adsorbato e adsorvente (Wang *et al.*, 2018). Os valores de K_F para o BCL e BCMP foram, 15,043 e 5,106, respectivamente, o que sugere que a presença de microplástico na produção do biocarvão diminui a afinidade dos íons $P-PO_4^{3-}$.

Cinética de adsorção

Com relação aos dados cinéticos verifica-se na Figura 4 que a adsorção foi relativamente rápida em ambos os adsorventes com o equilíbrio sendo alcançado em torno de 60 minutos de ensaio, porém com capacidades de adsorção no equilíbrio sendo mais alta para o BCMP.

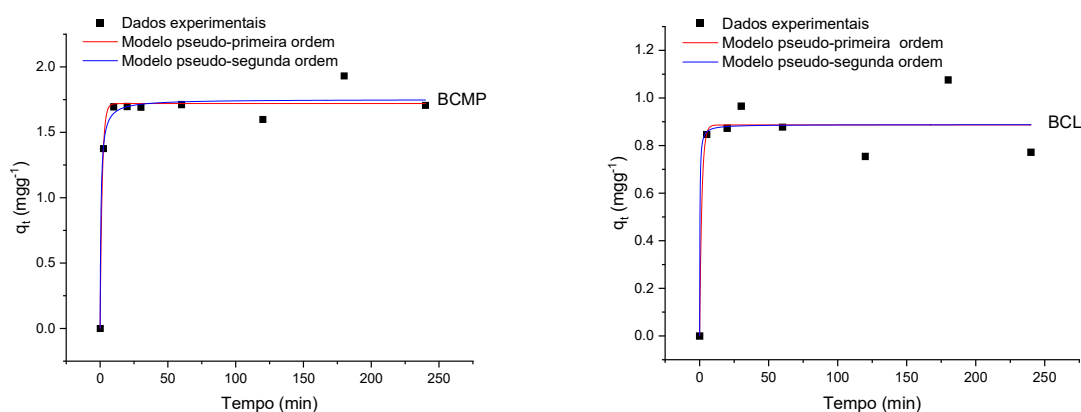


Figura 4: Cinética da capacidade de adsorção do BCMP (A) e BCL (B) de $P-PO_4^{3-}$.

Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros cinéticos para ambos os adsorventes.

Tabela 2 – Parâmetros cinéticos para o BCL e BCMP			
Parâmetro	Unidade	BCL	BCMP
q_e (exp)	$mg\ g^{-1}$	0,889	1,7192
Pseudoprimeira ordem			
q_e (calc)	$mg\ g^{-1}$	0,88651	1,71968
k_1	min^{-1}	0,62119	0,64229
R^2		0,88668	0,97346
Pseudo-segunda ordem			
q_e (calc)	$mg\ g^{-1}$	0,88819	1,75175
k_2	$mg\ g^{-1}\ min^{-1}$	6,02972	0,87123
R^2		0,88578	0,97383

Com relação aos valores de R^2 observados na Tabela 2 tanto o modelo de pseudoprimeira ordem quanto o de pseudo-segunda ordem se adequaram de forma adequada para ambos os adsorventes, porém os dados obtidos para o BCMP foram mais satisfatórios, inclusive, apresentando menor diferença entre os valores de q_e calculado (q_e (calc)) e q_e experimental (q_e (exp)).

O modelo de pseudo-segunda ordem indica que a adsorção entre íons $P-PO_4^{3-}$ e os adsorventes pode ser representada por um processo no qual as interações químicas são predominantes (quimiossorção) enquanto o modelo de pseudoprimeira ordem implica que fenômenos físicos dominam o processo de adsorção (Bao *et al.*, 2020). Como ambos os modelos se ajustaram bem, pode-se inferir que como ambos os modelos obtiveram ajustes satisfatórios, sugere-se que ambos os mecanismos, físicos e químicos, contribuem para a adsorção de $P-PO_4^{3-}$ nos adsorventes sob as condições de estudo.

CONCLUSÕES

Por fim, conclui-se que os resultados se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich, sugerindo assim que a adsorção ocorreu em multicamadas e com interações heterogêneas, onde é possível observar que a velocidade de adsorção do BCL foi maior. Enquanto os resultados da pseudoprimeira e pseudo-segunda ordem reforçam a ocorrência de quimissorção e fisissorção, desta forma, contribuindo para adsorção de $P-PO_4^{3-}$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Azam, H.M., Alam, S.T., Hasan, M., Yameogo, D.D.S., Kannan, A.D., Rahman, A., Kwon, M.J. **Phosphorous in the environment: characteristics with distribution and effects, removal mechanisms, treatment technologies, and factors affecting recovery as minerals in natural and engineered systems.** Environ Sci Pollut. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04732-y>.
2. Bao, Z.Z., Chen, Z.F., Zhong, Y., Wang, G., Qi, Z., Cai, Z. **Adsorption of phenanthrene and its monohydroxy derivatives on polyvinyl chloride microplastics in aqueous solution: Model fitting and mechanism analysis.** Sci Total Environ. 2021 DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142889.
3. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357, 17 de março de 2005.** Estabelece normas e padrões para qualidade das águas, lançamentos de efluentes nos corpos receptores e dá outras providências.
4. Herath, I., Kumarathilaka, P., Al-Wabel, M. I., Abduljabbar, A., Ahmad, M., Usman, A. R. A., Vithanage, M. **Mechanistic modeling of glyphosate interaction with rice husk derived engineered biochar.** Microporus and mesoporus materials. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.017>.
5. Lan, T., Wang, T., Cao, F., Yu, C., Chu, Q., Wang, F. **A comparative study on the adsorption behavior of pesticides by pristine and aged microplastics from agricultural polyethylene soil films.** Ecotoxicol Environ Saf. 2021 DOI: 10.1016/j.ecoenv.2020.111781.
6. Li, X., Zeng, J., Zuo, S., Lin, S., Chen, G. **Preparation, Modification, and Application of Biochar in the Printing Field: A Review.** Materials. 2023 DOI: <https://doi.org/10.3390/ma16145081>.
7. Qiu, M., Liu, L., Ling, Q., Cai, Y., Yu, S., Wang, S., Fu, D., Hu, B., Wang, X. **Biochar for the removal of contaminants from soil and water: a review.** Biochar. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42773-022-00146-1>
8. Shen, J., Wu, Y., Lan, G., Xia, Y., Yan, B., Li, Y., Zhang, Y., Yu, Y., Fu, C., Xu, A., Zhou, J., Zhu, A., Chen, D. **Effect of co-pyrolysis of sewage sludge with different plastics on the nitrogen, sulfur, and chlorine releasing characteristics and the heavy metals ecological risk of biochar.** Journal of Environmental Chemical Engineering. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110406>
9. Tian, A., Huang, H., Zhang, X., Htet, H. M., Hu, H., Zhang, H. **A review: Modified biochar as an adsorbent for phosphorus removal from water.** International Journal of Scientific Research and Management. 2024, DOI: 10.18535/ijstrm/v12i06.c04.
10. Wang, H., Fang, C., Wang, Q., Chu, Y., Song, Y., Chen, Y., Xue, X. **Sorption of tetracycline on biochar derived from rice straw and swine manure.** RSC advances, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8RA01454J>.
11. Wang, X., Zhang, R., Li, Z., Yan, B. **Adsorption properties and influencing factors of Cu(II) on polystyrene and polyethylene terephthalate microplastics in seawater.** Science of The Total Environment. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152573>.
12. Zhang, L., Gao, Y., Xu, Y., Liu, J. **Different performances and mechanisms of phosphate adsorption onto metal oxides and metal hydroxides: a comparative study.** Journal of chemical technology and biotechnology. 2016. DOI: 10.1002/jctb.4710